PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-248145

(43)Date of publication of application: 06.09.1994

(51)Int.CI. C08L 27/12 C08K 3/20

CO8L 27/16 CO8L 91/06

(21)Application number: 05-062859 (71)Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing: 26.02.1993 (72)Inventor: KANEKO TAKEO

(54) VULCANIZING COMPOSITION FOR FLUORORUBBER WHICH CAN GIVE MOLDING FREE FROM POOR FUSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a unlcanizing composition which can give a molding free from poor fusion in vulcanizing and molding a thick product by polyol vulcanization by mixing a vulcanizing composition for fluororubber with a plurality of specified compounds.

CONSTITUTION: This unlcanizing composition is prepared by adding 0.1–30 pts.wt. calculum oxide and 0.1–30 pts.wt. polyethylene wax, per 100 pts.wt. fluororubber, to a vulocanizing composition for fluororubber containing a fluororubber desirably a vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene/propylene copolymer [e.g. a composition comprising the rubber, MT carbon, MgO, Ca (OH)2, bisphenol A and tetrabutylphoshonium chloride].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地

2 旭硝子株式会社玉川分室内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

特開平6-248145

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	F I 技術表示箇所
CO8L 27/12	LGF	9166-4J	
CO8K 3/20	KJF	7 2 4 2 – 4 J	
CO8L 27/16	LGG	9166-4J	
91/06	LSG	7415-4J	
			審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全3頁)
(21)出願番号	特願平 5 - 6 2 8	5 9	(71)出願人 00000044
			旭硝子株式会社
(22)出願日	平成5年(199	3) 2月26日	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
			(72)発明者 金子 武夫

(54) 【発明の名称】融合不良のないフッ素ゴム用加硫組成物

(57)【要約】

【構成】フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンお よびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴムに酸化 カルシウムおよびポリエチレンワックスが配合されてな る融合不良のないフッ素ゴム用加硫組成物。

【効果】酸化カルシウムとポリエチレンワックスの併用 によりフッ素ゴム、中でも特にフッ化ビニリデン、テト ラフルオロエチレンおよびプロピレンからなるフッ素ゴ ムの加硫、成形の際に融合不良を発生させない。

20

30

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素ゴム用加硫組成物に酸化カルシウム およびポリエチレンワックスを配合してなる融合不良の ないフッ素ゴム用加硫組成物。

【請求項2】フッ素ゴムがフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンの共重合体である請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオール加硫可能なフッ素ゴム、中でも特にフッ化ピニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンからなるフッ素ゴムの融合不良のない成形品を与えるフッ素ゴム用加硫組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】フッ素ゴムは耐熱性、耐油性に最も優れたゴム材料として知られており、中でも特にフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴムは、耐エンジンオイル性に極めて優れたフッ素ゴムとして知られているが、金型での圧縮成形などにより厚さの大きい成形品をポリオール加硫により成形する際に、加硫用のゴム組成物を何層かに重ね合わせた後加硫させた場合等に加硫成形物に融合不良をおこすことがあった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来 技術における問題点を解消するものであり、フッ素ゴーム、中でも特にフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチーレンおよびプロピレンからなるフッ素ゴムの融合不良の ない成形品を与えるフッ素ゴム用加硫組成物を提供する ことを目的とするものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明におけるフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレン存在で得られるフッ素ゴムは、ラジカル開始剤液を在下に各単量体を、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液により共重合することにより得られるものであり、そのチェンおよびプロピレンがそれぞれ、10~70、20~6の物性、機械的物性、耐エンジンオイル性等の面かによりであるものが、加硫性、の物性、機械的物性、耐エンジンオイル性等のかまた、フッ化ビニリデン、テトラフルオンのの物性、機械的物性、耐エンジンオイル性等のかまた、フッ化ビニリデン、テトラフルオンチムの物性、また、フッ化ビニリデン、テトラフルオーカリスとでより、共重合してもよびプロピレンを共重合して得られるサービ不飽和結合を導入してもよい。

【0005】本発明におけるフッ素ゴムは、有機オニウ ール、ニーダー、バンパリーミキサー等のゴムの混合 ム化合物、ポリヒドロキシ化合物および受酸剤とを混合 置を用いることで容易に混合可能である。このように することにより加硫可能となる。有機オニウム化合物、 て得られたフッ素ゴム組成物は常法に従って加硫、成 ポリヒドロキシ化合物および受酸剤は、フッ化ビニリデ 50 される。すなわち、圧縮成形、射出成形、押し出し成

ン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴムのポリオール加硫に用いられる従来公知のものはすべて使用可能である。なかでも、入手の容易さ等から有機オニウム化合物としては4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩が、ポリヒドロキシ化合物としてはビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。受酸剤としては、一般に金属酸化物や金属水酸化物が用いられ、中でも酸化マグネシウムと水酸10 化カルシウムが好ましく用いられる。

【0006】フッ素ゴム100重量部に対する有機オニウム化合物、ポリヒドロキシ化合物および受酸剤の使用量は、それぞれ $0.05\sim5$ 重量部、 $0.5\sim10$ 重量部および $5\sim50$ 重量部の範囲である。

【0007】ここで、上記の各成分を配合したフッ素ゴムにさらに酸化カルシウムおよびボリエチレンワックスを配合することにより、金型での圧縮成形などにより厚さの大きい成形品をボリオール加硫により成形する際に、加硫用のゴム組成物を何層かに重ね合わせた後加硫させた場合においても、融合不良のない良好な加硫成形物を得ることが可能となる。

【0008】これまでに、酸化カルシウムは受酸剤として、またポリエチレンワックスは加工助剤として効果があることは知られていたが、驚くべきことに、この両者の併用によりフッ素ゴムのポリオール加硫、特に、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴムのポリオール加硫成形に際して融合不良の防止に大きな効果があることが見いだされた。フッ素ゴム100重量部に対する酸化カルシウムおよびポリエチレンワックスの使用量はそれぞれ0.1~30重量部および0.1~5重量部が好ましい。

[0009]また、酸化カルシウムおよびポリエチレンワックスを添加することにより、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム以外のフッ素ゴムであるフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合系フッ素ゴムやフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンの共重合系フッ素ゴムのポリオール加硫による成形加工時の融合不良を防止させることも可能となる。

【0010】さらに上記のフッ素ゴム組成物においては、必要に応じて他の成分、例えばカーボンブラック、シリカ、クレー、ケイソウ土、炭酸カルシウム等の充填剤や加工助剤、可塑剤、顔料、発砲剤等を配合することができる。フッ素ゴムに上記の成分を混合するには、ロール、ニーダー、パンパリーミキサー等のゴムの混合装置を用いることで容易に混合可能である。このようにして得られたフッ素ゴム組成物は常法に従って加硫、成形される。すなわち、圧縮成形、射出成形、押し出し成

形、カレンダー成形または溶剤に溶かしてディップ成 形、コーティング等により成形される。

[0012]

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。な 10 テトラプチルホスホニウムクロライドのかわりに硫酸水 お、実施例中、部とあるものは重量部を示す。 素テトラプチルアンモニウムを用いること以外は実施例

【0013】 実施例1

フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/プロピレ ン=35/40/25 (モル比)、ムーニー粘度 ML 1+4(100℃)=70のフッ索ゴム100部、MT カーボン30部、キョーワマグ150(酸化マグネシウ ム、協和化学工業社製)5部、カルビット(水酸化カル シウム、近江化学社製) 6部、ピスフェノールAF1. 5部、テトラブチルホスホニウムクロライド 0. 7部、 CML-31 (酸化カルシウム、近江化学社製) 2部、 20 AC617A (ポリエチレンワックス、アライドケミカ ル社製) 1部を2ロールにより均一に混合した後、2m mの厚さにシートアウトした。この未加硫シートを8枚 重ねて金型に入れ、177℃で20分プレス加硫を行い 12mmの加硫シートを100枚成形した。さらにこの 加硫シートをオープン中で230℃で24時間二次加硫 した。このシートを切断したところ融合不良はみられな かった。

【0014】比較例1

酸化カルシウムを用いないこと以外は実施例1とまった 30 く同様にして加硫シートを得た。これらシートの融合不 良を調べたところ、100枚中7枚だった。

【0015】比較例2

ポリエチレンワックスを用いないこと以外は実施例1と まったく同様にして加硫シートを得た。これらシートの 融合不良を調べたところ、100枚中5枚だった。

【0016】比較例3

酸化カルシウムおよびポリエチレンワックスの両者を用いないこと以外は実施例1とまったく同様にして加硫シートを得た。これらシートの融合不良を調べたところ、 100枚中9枚だった。

【0017】 実施例2

テトラブチルホスホニウムクロライドのかわりに硫酸水 素テトラブチルアンモニウムを用いること以外は実施例 1とまったく同様にして加硫シートを得た。これらシー トに融合不良は認められなかった。

【0018】比較例4

酸化カルシウムおよびポリエチレンワックスの両者を用いないこと以外は実施例2とまったく同様にして加硫シートを得た。これらシートの融合不良を調べたところ、 100枚中8枚だった。

[0019]

【発明の効果】本発明は、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴムの厚物の加硫成形において、融合不良のない良好な成形物を与える組成物であり、工業的に極めて有用である。また、本発明により得られるフッ素ゴムの優れ形品は耐熱性、耐エンジンオイル性、耐薬品性等の優れた加硫物性に基づき、自動車部品のクランクシャフトシール、エンジンまわりの〇ーリング、ガスケット、シール材、チューブ等、ラジエータまわりのガスケット、チューブ等、食品、化学等の各種プラントの熱交換ガスケット、ダイヤフラム、ガスケット、シール材等の広範囲の用途において有用である。

【化8】

$$\begin{array}{c}
C H_2 = C H - O - C H_2 C H - C H_2 \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow \\
O
\end{array}$$
(式17)

$$CH_2 - CH - O$$
 $CH_2 = CH - O - CH$
 $CH_2 - CH_2$
 $CH_2 - CH_2$
 $CH_2 - CH_2$

$$CH_2 = CHCH_2 - O - CH$$
 $CH_2 = CHCH_2 - O - CH$
 $CH_2 = CHCH_2 - O - CH$
 $CH_2 = CHCH_2$